

## 明 細 書

## Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 金属チタンの工業的な製法としては、 $\text{TiCl}_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $\text{TiCl}_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である塩化マグネシウム( $\text{MgCl}_2$ )が除去される。

[0003] 還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に熔融Mgを充填し、その液面に上方から $\text{TiCl}_4$ の液体を供給する。これにより、熔融Mgの液面近傍で $\text{TiCl}_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成すると同時に、熔融 $\text{MgCl}_2$ が液面近傍に副生する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降し、熔融 $\text{MgCl}_2$ も比重が熔融Mgより大きいので下方に沈降して、熔融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Mgが供給され続け、 $\text{TiCl}_4$ の還元反応が継続して進行する。

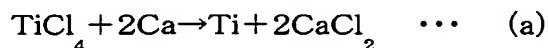
[0004] クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品が製造される。しかし、製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが嵩む主な原因として、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度を上げることが困難なことが挙げられる。そして、この $\text{TiCl}_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

[0005] クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $\text{TiCl}_4$ の供給速度、即ち、熔融Mgの液面への単位面積または単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度を大きくしすぎると、前述の比重差置換が間に合わず、液面に $\text{MgCl}_2$ が残ってこれに $\text{TiCl}_4$ が供給されるようになる。その結果、供給された $\text{TiCl}_4$ は未反応の $\text{TiCl}_4$ ガスや、 $\text{TiCl}_3$ などの低級塩化物のガス(これらを、「未反応ガ

ス」という)となって反応容器外へ排出されるため、 $\text{TiCl}_4$ の利用効率が低下する。また、未反応ガスの発生は、容器内圧の急激な上昇を伴うので避ける必要がある。これらの理由から、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度が制限されることになる。

- [0006]  $\text{TiCl}_4$ の供給速度を大きくすると、熔融Mgの液面から生じるMg蒸気が $\text{TiCl}_4$ の蒸気と反応し、熔融Mg液面より上方の反応容器の内面におけるTi析出量が多くなる。一方、 $\text{TiCl}_4$ の還元が進むにつれて熔融Mgの液面が上昇するため、反応容器の上部内面に析出したTiが、還元工程の後半では熔融Mgに浸漬した状態となり、液面の有効面積が減少して反応速度が低下する。これを抑えるために、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTiの析出を極力抑えることが必要になる。
- [0007] このため、特開平8-295955号公報には、液状の $\text{TiCl}_4$ を熔融Mgが存在する液面に分散供給することによって反応効率を高め、反応容器の上部内面におけるTiの析出を抑制する方法が提案されている。しかし、同公報による提案方法では、前記Ti析出の抑制対策としては十分ではない。さらに、クロール法では、反応容器内の熔融Mgの液面近傍だけで反応が行われるため、発熱する領域が狭く、局所的に温度が上昇する。そのため、冷却が困難となり、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度が制限されることになる。
- [0008]  $\text{TiCl}_4$ の供給速度に直接影響を及ぼす問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成し、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性(粘着性)のため、生成したTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度条件で焼結して粒成長し、反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。クロール法によるTiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのは、まさにこれが要因となっている。
- [0009] クロール法以外のTi製造方法に関しては、 $\text{TiCl}_4$ の還元剤としてMg以外に、例えばCaが使用可能であることが米国特許第2205854号明細書に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内に $\text{CaCl}_2$ の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶け込ませると共に、下方から $\text{TiCl}_4$ ガスを供給して、 $\text{CaCl}_2$ の熔融塩中で溶解Caと $\text{TiCl}_4$ を反応させる方法が米国特許第4820339号明細書に記載されている。
- [0010] Caによる還元では、下記の化学式(a)の反応により、 $\text{TiCl}_4$ から金属Tiが生成し、

それと共に $\text{CaCl}_2$ が副生される。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的には $\text{TiCl}_4$ の還元剤に適している。



[0011] 特に、上記米国特許第4820339号明細書に記載された方法では、Caを熔融 $\text{CaCl}_2$ 中に溶解させて使用する。熔融 $\text{CaCl}_2$ 中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面に $\text{TiCl}_4$ を供給し、液面近傍に反応領域を限定される場合と比べて反応領域が拡大する。これに伴って、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Tiの原料である $\text{TiCl}_4$ 供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

[0012] しかしながら、上記米国特許第4820339号明細書に記載された方法は、工業的なTi製造法として採用するのは困難である。還元剤として金属Caの粉末を使用する場合に、金属Caの粉末は極めて高価であるため、これを購入して使用すると、製造コストは、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度が制限されるクロール法よりも高価になる。加えて、反応性が強いCaは取り扱いが非常に難しいことも、Ca還元によるTi製造方法の工業化を阻害する大きな要因になっている。

[0013] 他のTi製造方法としては、米国特許第2845386号明細書に記載されたオルソンの方法がある。これは、 $\text{TiCl}_4$ を経由せず、 $\text{TiO}_2$ をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一つである。酸化物直接還元法は高能率であるが、高価な高純度の $\text{TiO}_2$ を使用しなければならないことから、高純度のTiを製造する方法には適さない。

発明の開示

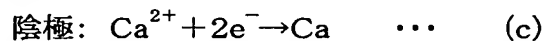
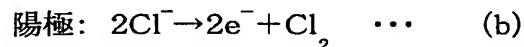
[0014] 本発明は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造する方法を提供することを目的にしている。

[0015] 上記目的を達成するために、本発明者らは、 $\text{TiCl}_4$ のCaによる還元が不可欠であると考え、前記米国特許第4820339号明細書に記載されたような $\text{CaCl}_2$ の熔融塩中に溶解するCaを利用する方法について検討した。

この場合、還元反応容器内では、前記(a)式の反応の進行に伴い熔融塩中のCaが消費されるが、これを補うために、前記米国特許第4820339号明細書に記載された方法では、金属Caの粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。しかし、

本発明者らは、Ca還元によるTiの製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される溶融塩中のCaを経済的に補充する必要があると考え、その手段として、溶融塩中の溶解Ca濃度を電気分解により操作する方法が有効であることに着目した。

- [0016] 即ち、反応槽内で溶融 $\text{CaCl}_2$ を電気分解すると、下記(b)式及び(c)式の電極反応が進行して、陽極の表面近傍で $\text{Cl}_2$ ガスが発生し、陰極の表面近傍でCaが生成するので、溶融塩中のCa濃度を高めることができる。そこで、この陰極側に生成するCaと反応するように $\text{TiCl}_4$ を溶融 $\text{CaCl}_2$ 中に供給すると、Tiの生成に消費されるCaが随時補充されるので、外部からの金属Caの補充や金属Caの抽出が不要になり、金属Tiの経済的な製造が可能になる。



- [0017]  $\text{TiCl}_4$ の還元消費されるCaを電気分解で生成するCaで補充する方法は、還元と電気分解をそれぞれ還元槽と電解槽で行わせ、両槽間で溶融 $\text{CaCl}_2$ を循環させることによっても可能である。しかし、電気分解で陰極側に生成するCaと反応するように、 $\text{TiCl}_4$ を反応槽内の溶融 $\text{CaCl}_2$ 中に供給してやれば、反応槽が還元槽と電解槽を兼ねることとなり、両槽を設ける必要がなく、還元槽と電解槽の間で溶融 $\text{CaCl}_2$ を循環させる場合と比べて設備コストなどの面でも著しく有利になる。

- [0018] 本発明はかかる考察に基づいてなされたものであり、下記(1)～(7)に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法を要旨としている。

(1) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、

$\text{CaCl}_2$ を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の溶融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように $\text{TiCl}_4$ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、

前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を溶融塩から分離するTi分離工程とを含み、

前記反応槽が、槽内の溶融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り

、且つ槽内の陰極側で生成したCaが陽極側へ移動するのを阻止する隔膜を装備するものであるCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である(以下、「(1)に記載の製造方法」という)。

[0019] (2) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、

CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で、陰極として導電性の多孔質体を使用して電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように前記陰極を通してTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、

前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である(以下、「(2)に記載の製造方法」という)。

[0020] (3) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、

CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、

前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程と、前記電気分解に伴って陽極側に生成するCl<sub>2</sub>をTiO<sub>2</sub>に反応させてTiCl<sub>4</sub>を生成する塩化工程とを含み、

該塩化工程で生成されたTiCl<sub>4</sub>を前記反応槽内でのTi又はTi合金の生成反応に使用するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である(以下、「(3)に記載の製造方法」という)。

[0021] (4) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、

CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、

前記反応槽内に生成されたTi又はTi合金を溶融塩と共に前記反応槽の外へ抜き出して、槽外で前記Ti又はTi合金を溶融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である(以下、「(4)に記載の製造方法」という)。

[0022] (5) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、

$\text{CaCl}_2$ の他に、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 及び $\text{CaF}_2$ のうちの少なくとも1種を含み且つCaが溶解した多元系溶融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の溶融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように $\text{TiCl}_4$ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、

前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を溶融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である(以下、「(5)に記載の製造方法」という)。

[0023] (6) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、

$\text{CaCl}_2$ を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の溶融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように $\text{TiCl}_4$ 及び他の金属塩化物を含む混合ガスを前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、

前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を溶融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である(以下、「(6)に記載の製造方法」という)。

[0024] (7) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、

$\text{CaCl}_2$ を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の溶融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように $\text{TiCl}_4$ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中にTi又はTi合金を平均粒径が $0.5\sim 50\mu\text{m}$ の粒体として生成させる還元電解工程と、

前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を溶融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である(以下、「(7)に記載の製造方法」という)。

### 図面の簡単な説明

[0025] 図1は、 $\text{CaCl}_2$ と $\text{NaCl}$ の2元系混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示す図である。

図2は、本発明方法の第1実施形態を適用できる金属Ti製造装置の構成図である。

図3は、本発明方法の第2実施形態を適用できる金属Ti製造装置の構成図である。

図4は、本発明方法の第3実施形態を適用できる金属Ti製造装置の構成図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0026] 1. 本発明方法〔前記(1)～(7)に記載の製造方法〕の内容

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、いずれも、例えば熔融塩として熔融 $\text{CaCl}_2$ を反応槽内に保持する。反応槽内の熔融塩中に $\text{TiCl}_4$ を供給すると、その $\text{TiCl}_4$ が熔融塩に溶解しているCaにより還元されて、粒状及び／又は粉状の金属Ti(以下、これを「Ti粒」と記す)が生成する。Ti粒の生成に伴って熔融塩中の溶解Caは消費されるが、反応槽内では還元反応と同時に熔融 $\text{CaCl}_2$ の電気分解が進行しているので、陰極側にCaが生成し、消費された溶解Caが補充される。このため、Ti粒を連続的に製造するにもかかわらず、金属Caの補充操作や金属Caの抽出操作が不要になる。

[0027] 従来、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されなかった主な理由は、Caと $\text{CaCl}_2$ の分離が困難なことである。Mgは $\text{MgCl}_2$ を電解して製造されるが、Mgは $\text{MgCl}_2$ に殆ど溶解しないので、生成されたMgは効率よく回収できる。Naも $\text{NaCl}$ を電解することにより、Mgと同様に効率よく製造できる。一方、Caは $\text{CaCl}_2$ の電解により製造されるが、生成されたCaは $\text{CaCl}_2$ に約1.5%溶解する。

[0028] そのため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバックリアクション(陰極側に生成したCaが陽極側に生成した $\text{Cl}_2$ と結合して $\text{CaCl}_2$ に戻る反応)で $\text{CaCl}_2$ を生成する現象も加わるために、製造効率が悪い。電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高める技術も用いられるが、それでもCaの製造コストは高くならざる

を得ない。

しかしながら、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融 $\text{CaCl}_2$ 中に溶解したCaを使用するので、Caを分離する必要がないため、Caの電解製造コストを低減することができる。

[0029] また、熔融 $\text{CaCl}_2$ 中でのCa還元を利用すれば、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850℃での蒸気圧はMgが6.7kPa(50mmHg)であるのに対して、Caは0.3kPa(2mmHg)と極めて小さく、そのため、反応槽の上部内面へのTi析出量は、還元でCaを使用した場合、Mgに比べて格段に少なくなる。従って、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、 $\text{TiCl}_4$ 供給速度の大幅増大も可能になる。

その上、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaが $\text{CaCl}_2$ に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集や、焼結による粒成長もはるかに少なく、生成Tiを粉末状態で反応槽外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能となる。

[0030] 熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中への $\text{TiCl}_4$ の供給形態としては、 $\text{TiCl}_4$ を熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中へガス状態で直接供給するのが、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中のCaに対する $\text{TiCl}_4$ の接触効率が高く、特に望ましい形態である。しかし、これに限らず、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液の液面に液体又はガス状態の $\text{TiCl}_4$ を供給したり、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上に保持された熔融Ca液の液面や液中に液体又はガス状態の $\text{TiCl}_4$ を供給することも可能である。

[0031] 熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上に保持された熔融Ca液面に $\text{TiCl}_4$ の液体を供給して還元反応を行わせる場合、熔融Ca液を、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中のCaを利用できる程度に薄く保持した状態とするのが望ましい。Ca層が薄ければ、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中のCaも反応に関与するので、熔融Ca層から熔融 $\text{CaCl}_2$ 層にかけて反応を行わせ、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度の増大により比重差置換が間に合わなくなってもTiの生成を継続させることができる。

[0032] 前記 $\text{TiCl}_4$ ガスの供給に関し、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法がクロール法と比べて有利であることについて述べる。

クロール法では、熔融Mg液の液面に $\text{TiCl}_4$ の液体を供給するが、反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中に $\text{TiCl}_4$ のガスを供給することも試みられた。しかし、前述し

たように、Mgの蒸気圧が高いため、 $\text{TiCl}_4$  ガスの供給管へMg蒸気が侵入し、 $\text{TiCl}_4$  と反応して供給管を閉塞させてしまう。

[0033] 一方、熔融 $\text{MgCl}_2$  液中に $\text{TiCl}_4$  のガスを供給することも試みたが、供給管を閉塞させる頻度は低下するものの、管閉塞の事態は依然として残る。 $\text{TiCl}_4$  ガスのバブリングにより熔融物が攪拌され、供給管に熔融Mgが到達する場合があるからである。しかも、熔融 $\text{MgCl}_2$  液中に $\text{TiCl}_4$  を供給しても、その熔融塩中にMgが殆ど溶解しないため、還元反応が起こり難くなる。

[0034] これに対して、Ca還元を利用する方法では、前記供給管の閉塞が起こりにくく、熔融 $\text{CaCl}_2$  液中への $\text{TiCl}_4$  ガスの供給が可能である。供給管が閉塞しにくいのは、熔融Caの蒸気圧が低いことによるものと推察される。

即ち、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、 $\text{TiCl}_4$  を熔融 $\text{CaCl}_2$  液中へガス状態で直接供給するのが特に望ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく実施可能である。また、熔融 $\text{CaCl}_2$  液の液面や、熔融 $\text{CaCl}_2$  液上に保持された熔融Ca液の液面、液中に $\text{TiCl}_4$  の液体やガスを供給する形態を採ることもできる。

[0035] 本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融 $\text{CaCl}_2$  液中に生成したTi粒の熔融 $\text{CaCl}_2$  液からの分離については、反応槽内又は反応槽外のいずれでも実施可能である。

しかし、反応槽内で行うとバッチ方式となるので、生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、熔融 $\text{CaCl}_2$  液と共に反応槽外へ抜き取り、反応槽外で熔融 $\text{CaCl}_2$  液からTi粒を分離するのがよい。この工程をTi分離工程として含む方法が、前記(4)に記載の製造方法である。この(4)に記載の製造方法によれば、機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を熔融 $\text{CaCl}_2$  液から簡単に分離することができる。

[0036] 電気分解で生成した $\text{Cl}_2$  の取り扱いについては、前記(3)に記載の製造方法で規定するように、これを $\text{TiO}_2$  と反応させて $\text{TiCl}_4$  を生成させ、これを反応槽内でのTi又はTi合金の生成反応に使用するのが望ましい。

[0037] 本発明方法によりTiを製造する場合、原料としては、 $\text{TiCl}_4$  を使用するが、 $\text{TiCl}_4$  と

他の金属塩化物とを混合して使用することにより、Ti合金を製造することも可能である。  
。TiCl<sub>4</sub>も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるので、この方法によってTi合金を製造することができる。

[0038] 前記のTiCl<sub>4</sub>及び他の金属塩化物はガス状、液状のいずれの状態で使用してもよいが、前記(6)に記載の製造方法で規定するように、TiCl<sub>4</sub>及び他の金属塩化物を含む混合ガスとして使用するのが、熔融CaCl<sub>2</sub>液中のCaに対するTiCl<sub>4</sub>の接触効率が高く、望ましい。

[0039] 本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法では、熔融CaCl<sub>2</sub>中のCa(陰極側に生成したCaや未反応のCa)が陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してCaCl<sub>2</sub>に戻るバックリアクションや、Caの反応性が高いことによる炉材の損耗が問題になる。バックリアクションが生じると、それに電解電流が消費されるため、電流効率が低下する。

前者の問題、特に、陰極側に生成したCaが陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合するバックリアクションについては、前記(1)に記載の製造方法で規定するように、熔融塩を保持する反応槽として、槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成したCaが陽極側へ移動するのを阻止する隔膜を装備する反応槽を用いれば、効果的に抑制することができる。

[0040] 一方、後者の炉材の損耗の問題に対しては、熔融塩をCaCl<sub>2</sub>単独ではなく、混合塩としてその融点を下げ、熔融塩の温度(つまり、浴温)を下げるのが有効である。即ち、前記(5)に記載の製造方法で規定するように、熔融塩として、通常、融点が780℃のCaCl<sub>2</sub>を用いるが、CaCl<sub>2</sub>-NaCl、CaCl<sub>2</sub>-KClの2元系の熔融塩や、CaCl<sub>2</sub>-NaCl-KClの3元系の熔融塩のように、CaCl<sub>2</sub>に対して他の塩(例えば、NaCl、KCl、LiCl及びCaF<sub>2</sub>)のうちの1種以上を混合し、多元系熔融塩とすることも可能である。

これにより、塩の融点が下がるので、熔融塩の温度(浴温)を低下させることが可能になる。その結果、炉材の寿命の延長、炉材コストの低減、更には、液面からのCaや塩の蒸発の抑制が可能になる。

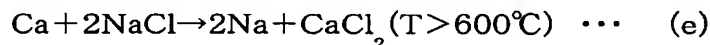
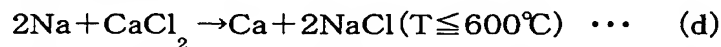
[0041] 多元系の熔融塩で注意しなければならないのは、CaCl<sub>2</sub>にNaClを加えた混合熔融塩である。

図1は、CaCl<sub>2</sub>とNaClの2元系混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示す

図である。 $\text{CaCl}_2$ の融点は単独では約780℃であり、 $\text{NaCl}$ の融点は単独では約800℃である。しかし、これらを混合すると、融点が下がり、最低で約500℃まで下がる。そして、 $\text{NaCl}$ の混合比率が約20～45%の範囲で、混合塩の融点は600℃以下となる。

- [0042]  $\text{CaCl}_2$ — $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ — $\text{NaCl}$ — $\text{KCl}$ のような $\text{CaCl}_2$ 及び $\text{NaCl}$ を含む多元系溶融塩では、下記(d)式及び(e)式に示すように、溶融塩の温度が600℃以下ではCaが生成するが、600℃超ではNaが生成するという特有の現象がある。即ち、 $\text{CaCl}_2$ に $\text{NaCl}$ を混合して溶融塩の温度を下げて、600℃を超える場合は溶融塩中にNaが生成してCaは生成せず、Caによる還元反応が進行しない。

このため、 $\text{CaCl}_2$ に $\text{NaCl}$ を混合して溶融塩の温度を下げる場合は、融点が600℃以下になるように $\text{NaCl}$ を混合し、且つその混合溶融塩の温度を600℃以下に管理することが重要となる。



- [0043]  $\text{CaCl}_2$ 及び $\text{NaCl}$ を含む多元系溶融塩では、前述のような使用上の制約があることに注意する必要があるが、一方で溶融塩の大幅な温度低下が可能になるので、炉材保護の面からはむしろ望ましい。加えて、前記特有の現象は、バックリアクション、特に未反応のCaが陽極側に生成した $\text{Cl}_2$ と結合して $\text{CaCl}_2$ に戻るバックリアクションの抑制に有効である。

具体的に説明すると、反応槽内の陰極側に生成したTi粒を溶融塩から分離する場合、前述したように、Ti粒を使用済みの溶融塩と共に槽外へ抜き出し、槽外でTi粒を溶融塩から分離する操作を行なうのが作業上は合理的である。その場合、Ti粒から分離された溶融塩は通常、反応槽内の陽極側へ戻すことになるが、その溶融塩は使用済みとは言え未反応のCaを含んでおり、これがバックリアクションの原因となる。

- [0044] しかしながら、反応槽内の陰極側から抜き出した600℃以下の溶融塩を、反応槽内の陽極側へ戻す前に、反応槽の外で一旦600℃超に昇温すると、前記(e)式の反応により溶融塩中の未反応CaがNaに置き換わる。しかも、そのNaはCaと異なり溶融塩に溶解しないので、溶融塩から分離した状態になり、Naを溶融塩から分離除去す

ることが可能となる。

このため、そのNaを分離除去してから溶融塩を反応槽内の陰極側へ戻せば、反応槽内の陽極側で溶融塩を再度600℃以下に降温しても、Naは除去されているので前記(d)式の反応は進行せず、Caの再生成は阻止される。

[0045] 即ち、 $\text{CaCl}_2$  及びNaClを含む多元系溶融塩では、Caは溶融塩に溶解するが、Naは溶融塩に溶解しない。また、溶融塩の温度が600℃を超えると、Caに代わってNaが生成する。この二つの現象を組み合わせるならば、使用済みの溶融塩に含まれる未反応のCaを低減することが可能になり、未反応Caによるバックリアクション及び電流効率の低下を効果的に抑制できるのである。

[0046] 前記(7)に記載の製造方法で規定するように、生成されるTi粒又はTi合金粒のサイズについては、平均で0.5〜50  $\mu\text{m}$ とするのが望ましい。Ti又はTi合金の粒が溶融塩中で生成した後、その粒を溶融塩と共に反応槽から抜き出し溶融塩と分離することになるが、粒のサイズが、溶融塩と一緒に流動するような50  $\mu\text{m}$ 以下の小さいサイズでなければ、溶融塩と共に反応槽から抜き出すことが難しく、0.5  $\mu\text{m}$ 以上でなければ、抜き出し後の溶融塩との分離が難しくなるからである。

[0047] 2. 本発明方法の実施形態

以下に本発明方法の実施形態を図面に基づいて説明する。

図2は、本発明方法の第1実施形態を適用できる金属Ti製造装置の構成図である。

第1実施形態では、還元反応及び電解反応を同時進行的に行う反応槽1が使用される。反応槽1は、溶融塩としてCaが比較的多量に溶解したCaリッチの溶融 $\text{CaCl}_2$ を保持する。 $\text{CaCl}_2$ は融点が約780℃であり、その溶融塩はその融点以上に加熱されている。

[0048] 反応槽1では、溶融塩である溶融 $\text{CaCl}_2$ が陽極2と陰極3間に通電することにより電気分解され、陽極2の側で $\text{Cl}_2$ ガスが発生し、陰極3の側でCaが生成する。反応槽1の内部は、隔壁4により陽極側と陰極側に分離されている。隔壁4は、多孔質のセラミックス薄板であり、溶融塩の移動を許容しつつ、陰極3の側で生成したCaが陽極2の側へ移動するのを阻止する。

そして反応槽1内では、溶融塩の電気分解と並行して、槽内の陰極側の溶融塩中にガス状の $\text{TiCl}_4$ が分散して注入される。これにより、注入された $\text{TiCl}_4$ が溶融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成したTi粒は比重差により沈降し、反応槽1内の陰極側の底に溜まる。

[0049] 反応槽1内の陰極側の底に溜まるTi粒は、その底に存在する溶融塩と共に、反応槽1から抜き出され、Ti分離工程に送られる。Ti分離工程では、反応槽1から溶融塩と共に抜き出されたTi粒が溶融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して溶融塩を絞り取る。Ti分離工程で得られたTi粒は溶融されTiインゴットとされる。

一方、Ti分離工程でTi粒から分離された溶融塩は使用済みの溶融塩であり、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この溶融塩は、反応槽1から別途抜き出された使用済みの溶融塩と共に、反応槽1内の陽極側へ導入される。

[0050] 反応槽1内の陰極側では、還元反応によるTi粒の生成に伴って溶融塩中のCaが消費される。しかし、槽内で同時に進行する電気分解により、槽内の陰極3の表面近傍でCaが生成し、これによりCaの消費分が補充される。つまり、陰極3の表面近傍で生成するCaによって、溶融塩中に供給される $\text{TiCl}_4$ が逐次直接的に還元される。

一方、反応槽1内の陽極側では、Ti分離工程から使用済みの溶融塩が逐次導入される。これにより、反応槽1内には、陽極側から陰極側へ向かう溶融塩の一方向流が形成され、陰極側で生成するCaの陽極側への流入が回避される。図示した例では、反応槽1内を陽極側と陰極側に仕切る隔膜4が設けられているが、この隔膜の設置と前記一方向流を形成する操作を組み合わせれば、バックリアクション及びこれによる電流効率の低下の抑制に対して一層有効である。

[0051] 反応槽1内の陽極2側で発生した $\text{Cl}_2$ ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、この $\text{Cl}_2$ ガスを $\text{TiO}_2$ 及び炭素(C)と反応させる(塩化处理する)ことにより、Tiの原料である $\text{TiCl}_4$ を生成させる。生成した $\text{TiCl}_4$ は反応槽1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

以上述べたように、第1実施形態では、反応槽1内でCa還元によるTi粒の生成、即ちCaの消費と、電気分解によるCaの補充とが同時進行的に行なわれる。このため、固体状態でのCaの補充も取り出しも必要なく、Ca還元による高品質のTi粒が、連続

的かつ経済的に製造される。しかも、反応槽1は還元槽及び電解槽を兼ねており、設備面での経済的メリットも大きい。更に、反応槽1内では、陰極側で生成するCaの陽極側への流入が回避されるので、Caが陽極側で発生する $\text{Cl}_2$ ガスと反応するバックリアクションも防止できる。

なお、熔融塩の温度は、いずれの工程でも $\text{CaCl}_2$ の融点(約780℃)より高い温度に管理されている。

[0052] 図3は、本発明方法の第2実施形態を適用できる金属Ti製造装置の構成図である。

第2実施形態は、第1実施形態と比べて次の点で相違する。即ち、熔融塩として、融点が600℃以下になる比率で混合した $\text{CaCl}_2$ とNaClの混合物を使用し、反応槽1では、その混合熔融塩を600℃以下に保持し、Ti分離工程で使用する分離槽5では、その混合熔融塩を600℃超に保持する。

[0053] 還元及び電解を行う反応槽1で熔融塩の温度を600℃以下に保持する(即ち、低温還元及び低温電解を行う)ので、熔融塩が $\text{CaCl}_2$ とNaClの混合塩であるにもかかわらず、還元剤としてCaが熔融塩中に存在する(前記(d)式参照)。このため、Caによる還元反応と電気分解によるCaの生成補充が同時進行する。また、反応槽1で低温還元及び低温電解を行うことにより、炉材の寿命が延び、炉材コストの低減も可能となる。

CaはMgと比べて反応性が高く、Ca還元によりTi又はTi合金を量産する場合、Caに長期間耐える炉材の開発が重要な技術課題であるが、低温還元及び低温電解により操業時の熔融塩の温度を低下させ得るので、炉材に対する負荷が軽減され、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できる。

[0054] 一方、Ti分離工程では、反応槽1から熔融塩がTi粒と共に、また独立に(つまり、熔融塩のみが)分離槽5内へ抜き出される。反応槽1から抜き出される熔融塩は、使用済みであり、Caが消費されてはいるものの、若干量の未反応Caを含んでいる。これが反応槽1内の陽極2側へ戻されると、陽極2側で発生する $\text{Cl}_2$ ガスと反応してバックリアクションが起きる。

しかし、この第2実施形態では、分離槽5内の熔融塩の温度が、反応槽1と異なり、

600℃超に保持されているので、熔融塩中に若干含まれる未反応CaがNaに置き換わる(前記(e)式参照)。NaはCaと異なり熔融塩に溶解せず、分離して熔融塩上に浮上し、熔融塩から除去される。こうして未反応Ca(つまり、還元剤金属)が除去された熔融塩は反応槽1内の陽極2側へ送られ、ここで600℃以下に温度管理されるが、前記のようにNaは除去されているので、(d)式の反応は起こらず、Caは再生成しない。よって、未反応Caの混入によるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が阻止される。

[0055] 即ち、この第2実施形態におけるTi分離工程は、Na分離工程(還元剤分離工程)を兼ねており、反応槽1へ戻す熔融塩中の未反応Caを事前にNaに置き換えて除去することにより、合理的、経済的な操業を可能にする。分離槽5で熔融塩から分離されたNaは、反応槽1内の陰極3側へ返送され、ここで600℃以下に温度管理されることによりCaに戻り(前記(d)式)、還元反応に再使用される。

なお、分離槽5内の熔融塩の温度を、反応槽1と同じ600℃以下にすることも当然可能であり、その場合は、未反応Caの除去ができない反面、炉材の耐久性の面では有利となる。

[0056] 図4は、本発明方法の第3実施形態を適用できる金属Ti製造装置の構成図である。

第3実施形態は、第1実施形態と比べて陰極3の構造が相違する。即ち、前記(2)に記載の製造方法を実施することができる金属Ti製造装置の構成例であり、第1実施形態では、陰極3は例えばFe、Tiなどの固体金属であるが、この実施形態では、陰極3は導電性の多孔質体である。具体的には、Tiのポーラス焼結体、Feのポーラス焼結体など多孔質の導電性材料である。そして第3実施形態では、Tiの原料である $\text{TiCl}_4$ のガスが、この多孔質の陰極3を通して(つまり、多孔質体の内部を通過して)反応槽1内の陰極3側の熔融塩中に供給される。

[0057] 反応槽1内の陰極側の熔融塩中に $\text{TiCl}_4$ を供給する場合、出来るだけ陰極3の表面に近い部分に供給するのがよい。なぜなら、電気分解によるCaの生成は陰極3の表面近傍で行なわれるため、陰極3の表面に近い部分に $\text{TiCl}_4$ を供給する方が、両者の反応効率が上がるからである。本実施形態を採用することによってTi粒の生産

性は更に向上する。

この第3実施形態でも第2実施形態と同様に、 $\text{CaCl}_2$ と $\text{NaCl}$ の混合熔融塩の使用、及びこれによる低温還元・低温電解と、高温での未反応 $\text{Ca}$ （還元剤）の分離が可能である。

[0058] 上述した第1〜第3のいずれの実施形態でも、陽極2にはカーボン又はグラファイトを使用し、 $\text{Cl}_2$ を発生させる。

#### 産業上の利用の可能性

[0059] 本発明の $\text{Ca}$ 還元による $\text{Ti}$ 又は $\text{Ti}$ 合金の製造方法によれば、原料である $\text{TiCl}_4$ の供給速度を高めることができ、高純度の $\text{Ti}$ 又は $\text{Ti}$ 合金を連続的に製造することが可能である。しかも、反応槽内で還元反応と電解反応を同時に進行させ、還元反応で消費される $\text{Ca}$ を電解反応で補うことができるので、 $\text{Ca}$ それ自体を単独で取り扱う必要がない。また、 $\text{Ca}$ によるバックリアクションを効果的に抑制できる。

これにより、本発明方法は、高純度の金属 $\text{Ti}$ 又は $\text{Ti}$ 合金を能率よく経済的に製造する手段として有効に利用することができることから、工業上の $\text{Ti}$ 又は $\text{Ti}$ 合金の製造方法として、広く適用することが可能になる。

## 請求の範囲

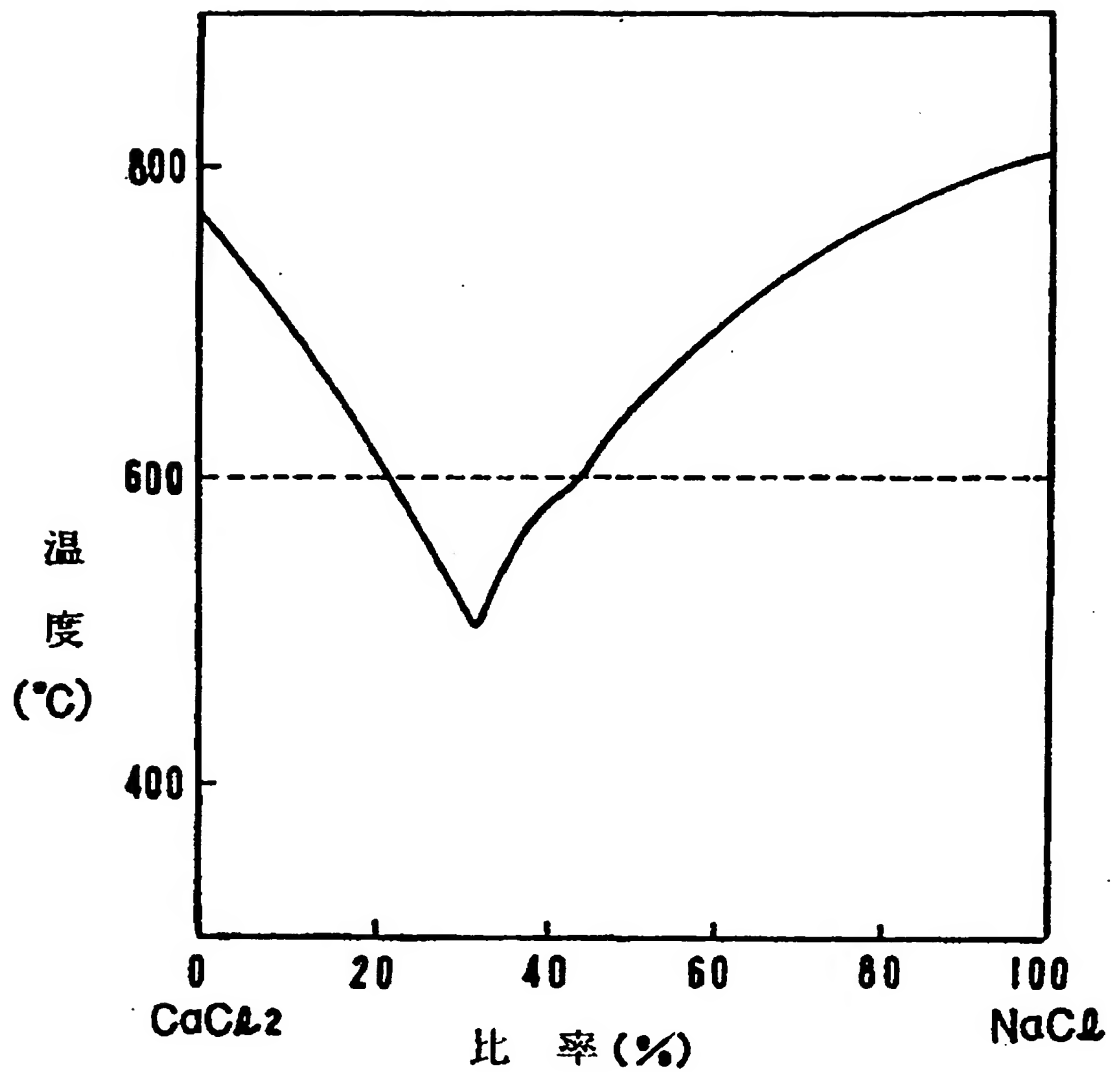
- [1] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、  
CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、  
前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含み、  
前記反応槽が、槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成したCaが陽極側へ移動するのを阻止する隔膜を装備するものであることを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [2] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、  
CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で、陰極として導電性の多孔質体を使用して電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように前記陰極を通してTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、  
前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [3] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、  
CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、  
前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程と、前記電気分解に伴って陽極側に生成するCl<sub>2</sub>をTiO<sub>2</sub>に反応させてTiCl<sub>4</sub>を生成する塩化工程とを含み、  
該塩化工程で生成されたTiCl<sub>4</sub>を前記反応槽内でのTi又はTi合金の生成反応に

使用することを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

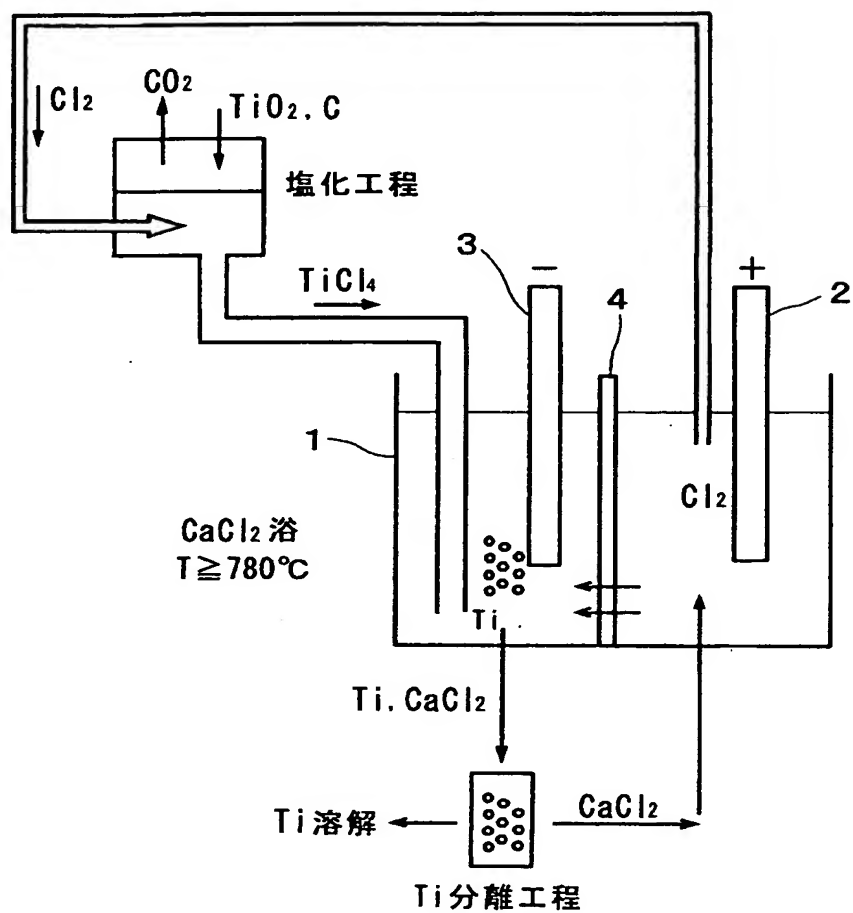
- [4] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、  
CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、  
前記反応槽内に生成されたTi又はTi合金を熔融塩と共に前記反応槽の外へ抜き出して、槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [5] 前記反応槽の外で前記Ti又はTi合金から分離された熔融塩を前記反応槽へ戻すことを特徴とする請求項4に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [6] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、  
CaCl<sub>2</sub>の他に、NaCl、KCl、LiCl及びCaF<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種を含み且つCaが溶解した多元系熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、  
前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [7] 前記多元系熔融塩は、融点が600℃以下となる比率で少なくともCaCl<sub>2</sub>及びNaClを含み、前記還元電解工程では、その混合熔融塩を融点以上600℃以下に保持することを特徴とする請求項6に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [8] 前記反応槽内でのTiの生成又はTi合金の生成に使用された熔融塩を一旦槽外へ抜き出し、槽外で600℃超に加熱してNaを生成させ、生成したNaを分離除去した後に、前記熔融塩を槽内へ戻すNa分離工程を含むことを特徴とする請求項7に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [9] 前記Na分離工程は、前記Ti分離工程を兼ねることを特徴とする請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

- [10] 前記Na分離工程で熔融塩から分離されたNaを還元電解工程へ供給することを特徴とする請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [11] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、  
CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>及び他の金属塩化物を含む混合ガスを前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、  
前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [12] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、  
CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を平均粒径が0.5〜50 μmの粒体として生成させる還元電解工程と、  
前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

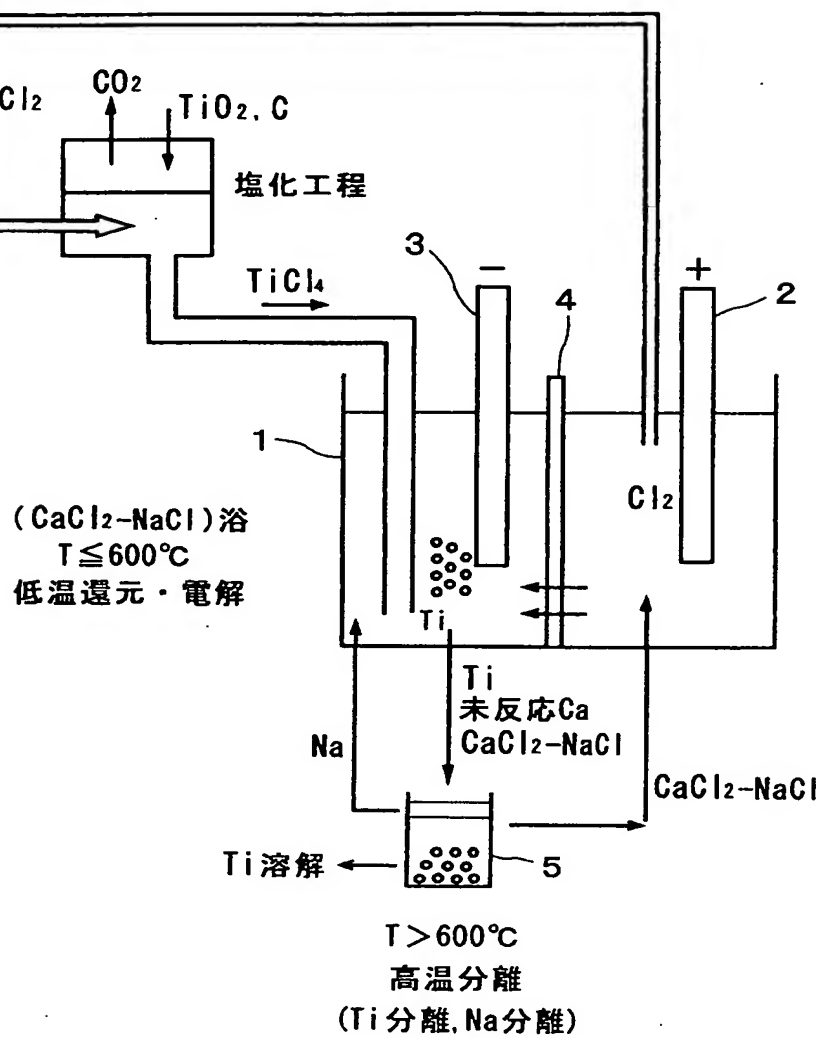
[図1]



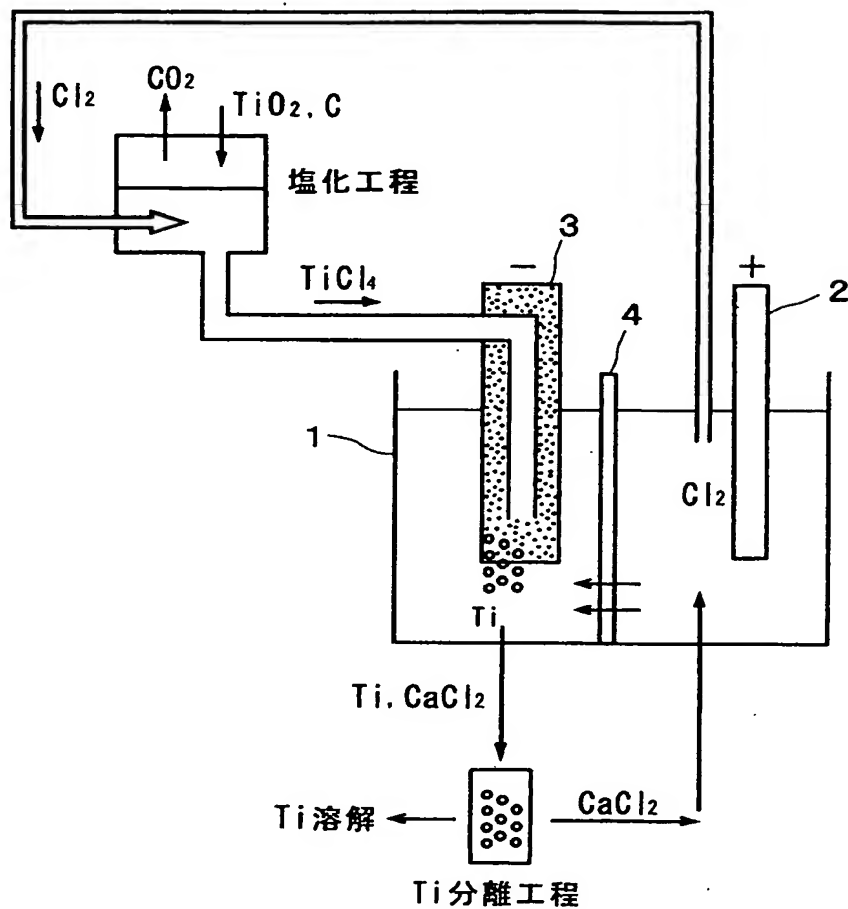
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/26, C22B5/04, 9/10, 34/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/26, C22B5/04, 9/10, 34/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-306725 A (Zaidan Hojin Seisan Gijutsu Kenkyu Shoreikai), 31 October, 2003 (31.10.03), Par. Nos. [0008] to [0010], [0022] to [0027], [0029], [0036] (Family: none)	1, 6 2-5, 12 7-11
Y	JP 2001-192748 A (NKK Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Par. Nos. [0044], [0049], [0056] (Family: none)	2-5, 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 May, 2005 (18.05.05)

Date of mailing of the international search report  
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C25C3/26, C22B5/04, 9/10, 34/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C25C3/26, C22B5/04, 9/10, 34/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2003-306725 A (財団法人生産技術研究奨励会) 2003. 10. 31, 【0008】 - 【0010】 , 【0022】 - 【0027】 , 【0029】 , 【0036】 (パテ ントファミリーなし)	1, 6 2-5, 12 7-11
Y	JP 2001-192748 A (日本鋼管株式会社) 2001. 07. 17, 【0044】 , 【0049】 , 【0056】 (パテントファミリーなし)	2-5, 12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 健悟

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3232